

Process for producing molten silicate materials.

Publication number:	EP0033133 (A1)	Also published as:
Publication date:	1981-08-05	<input checked="" type="checkbox"/> WO8102155 (A1)
Inventor(s):	PUSKAS FERENC [HU]; LAZAR FERENC [HU]	<input checked="" type="checkbox"/> DE3002346 (A1)
Applicant(s):	LICENCIA TALALMANYOKAT [HU]	Cited documents:
Classification:	International: C03C1/00; C03C3/085; C03C6/00; C03C10/00; C04B32/00; C03C1/00; C03C3/076; C03C6/00; C03C10/00; C04B32/00; (IPC17): C04B23/02; C04B35/16	<input type="checkbox"/> DE2016766 (B2)
	European: C03C1/00B; C03C3/085; C03C10/00M; C04B32/00B	<input type="checkbox"/> AT317071B (B)
		<input type="checkbox"/> DE404678 (C)
Application number:	EP19810100440 19810122	
Priority number(s):	DE19803002346 19800123	

Abstract of EP 0033133 (A1)

The method, from a base material with an important amount of combustible material, to which there may be added additives, comprises the use as a base material of ordinary wastes (refuse), industrial wastes, evacuation slurries from the preparation of paper, channel slurries, coil and/or oil residues. Optionally and prior to gazification, the product from the combustion of agricultural and/or industrial wastes in a boiler may be used, and use is made of the gaseous product from the uncombustible fusion obtained from 1100 to 1500°C during one to four hours. Additions before and/or during the formation of the uncombustible residue from the base material are effected in a manner known per se. In the case where use is made of coal alone as base material, at least a portion is added before and/or during the formation of the uncombustible residue of the base material.; When implementing such method, there is obtained a relatively low temperature of the melted and castable material as well as an important quantity of the combustible material thus allowing to proceed to the melting and casting at a lower temperature hence resulting in a corresponding energy saving.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 033 133

A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81100440.7

⑮ Int. Cl.³: **C 04 B 23/02**
C 04 B 35/16

⑭ Anmeldetag: 22.01.81

⑯ Priorität: 23.01.80 DE 3002346

⑰ Anmeider: LICENCIA TALALMANYOKAT ERTEKESITŐ
VALLALAT
Bajcsy-Zsilinszky Ut, 16
Budapest V.(HU)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
05.08.81 Patentblatt 81/31

⑰ Erfinder: Puskás, Ferenc
Monostori u. 25
H-1031 Budapest III.(HU)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

⑰ Erfinder: Lázár, Ferenc
Tudnádi köz 3
H-1125 Budapest XII.(HU)

⑰ Vertreter: Beszédes, Stephan G. Dr.
Münchener Strasse 80a Postfach 1168
D-8060 Dachau(DE)

⑯ Verfahren zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien.

⑯ Verfahren zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt an 40 bis 67 Gew.-% SiO₂, 3 bis 20 Gew.-% Al₂O₃, 2 bis 18 Gew.-% FeO + Fe₂O₃, 2 bis 9 Gew.-% Alkalioxyden und 8 bis 30 Gew.-% Erdalkalimetallocyden, bei welchem als Grundmaterial(ien) gemeindliche Abfälle (Gemeindemüll), industrielle Abfälle, Abwasserschlamm der Papierherstellung, Abwasserkärschlamm, Kanalschlamm, Kohle und/oder Olschiefer, gegebenenfalls in Mischung mit landwirtschaftlichen Abfällen verwendet werden. Die brennbaren Mengenanteile werden in einem Kessel verbrannt und die so erhaltenen und brennbaren Schlickenschmelze bei 1 100 bis 1 500°C während 1 bis 4 Stunden entgast, wobei gegebenenfalls Zusatzstoffe zur Korrektur der Zusammensetzung beigefügt werden.

Die so erhaltenen geschmolzenen Silikatmaterialien können auf dem Gebiet der Keramik und des Bauwesens, beispielsweise für Kunststeine, Wandplatten und Bauabdeckungen, verwendet werden.

EP 0 033 133 A1

0033133

DR. STEPHAN G. BESZÉDES
PATENTANWALT

8060 DACHAU BEI MÜNCHEN
POSTFACH 1168

ZUGELASSENER VERTRETER
AUCH BEIM EUROPÄISCHEN PATENTAMT

MÜNCHENER STRASSE 80 A

PROFESSIONAL REPRESENTATIVE ALSO
BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

Bundesrepublik Deutschland

TELEPHON: DACHAU 4371

Postcheckkonto München (BLZ 700 100 80)

Konto-Nr. 1 368 71

Bankkonto-Nr. 906 370 bei der Kreis- und Stadt-

sparkasse Dachau-Indersdorf (BLZ 700 515 40)

(VIA Bayerische Landesbank

Grozentrale, München)

P 1 295 EU

- 1 -

B e s c h r e i b u n g

zur Patentanmeldung

LICENCIA TALÁLMÁNYOKAT ÉRTEKESÍTŐ VÁLLALAT

Budapest, Ungarn

betreffend

Verfahren zur Herstellung von ge-
schmolzenen Silikatmaterialien

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien aus Grundmaterialien mit verhältnismäßig hohem verbrennbarem Mengenanteil, gegebenenfalls zusammen mit Zusatzstoffen.

- 2 -

Von der Industrie werden schon seit mehreren Jahrzehnten geschmolzene Silikatmaterialien, beispielsweise kristalline Kunststeine, glaskeramische Materialien, Mineral- und Schlackenwolle, mit der chemischen Zusammensetzung von vulkanischen Gesteinen mehr oder minder ähnlicher chemischer Zusammensetzung hergestellt und angewandt. Die einfachste Art der Herstellung der geschmolzenen Silikatmaterialien ist das Brechen des abgebauten natürlichen vulkanischen Gesteines, zum Beispiel Basalt, selbst zur gewünschten Korngröße, Schmelzen und Formgießen. In dieser Weise werden beispielsweise Verkleidungs- beziehungsweise Wandplatten und Kanalrohre hergestellt (Dr. Lőcsei Béla: "Olvasztott szilikátok és tulajdonságaik", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967).

Aus den ungarischen Patentschriften 162 340 und 163 055 sind Verfahren zur Herstellung von künstlichen Eruptivgesteinen beziehungsweise magmatischen Gesteinen aus Kohlenschlacke beziehungsweise Kraftwerkflugasche durch deren Schmelzen in der Weise, daß zur Schlacke zur Verminderung der Schmelztemperatur Kryolith, Fluorit beziehungsweise Natriumcarbonat zugegeben wird, bekannt. Diese verschlackend beziehungsweise verflüssigend wirkenden Zusatzstoffe vermindern die Viskosität der Schmelze, so daß deren Entgasen und Formgießen bei 1 400 bis 1 800°C durchgeführt werden kann. Die Korrektur der chemischen Zusammensetzung des Grundmaterials wird mit 3 bis 30 Gew.-% Zusatzstoff, beispielsweise Perlit, Phonolith, Rhyolithtuff, Kalkstein oder Dolomit beziehungsweise deren Mischungen in verschiedenen Verhältnissen, sichergestellt. Schon diese Verfahren zielten darauf ab, im Vergleich zu den damals bekannten natürlichen vulkanischen Grundmaterialien verarbeitenden Verfahren, in erster Li-

nie durch Wegfall des Abbaus und der Zerkleinerung, aus mit geringerem Aufwand verbundenen Grundmaterialien eine wirtschaftlichere Herstellung zu ermöglichen. Mit diesen Verfahren waren aber die Nachteile der zum Schmelzen der Grundmaterialien erforderlichen hohen Temperaturen, des zeitaufwendigen und verwickelten Homogenisierens der Zusatzstoffe mit dem Grundmaterial und der Forderung von besonderen Konstruktionswerkstoffen infolge der notwendigen hohen Temperaturen und des aggressiven Charakters der Schmelze verbunden. Wahrscheinlich liegt darin die Erklärung dafür, daß sich diese Verfahren in der technischen beziehungsweise industriellen Praxis nicht verbreiteten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, unter Be- hebung der Nachteile des Standes der Technik ein Ver- fahren zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmateria- lien, bei welchem bei verhältnismäßig niedriger Tempe- ratur schmelzbare und gießbare sowie einen hohen ver- brennbaren Mengenanteil aufweisende Grundmaterialien verwendet sowie wirksame und mit einem geringen Aufwand verbundene Zusatzstoffe eingesetzt werden können und diese letzteren, wenn überhaupt, nur in geringer Menge eingesetzt werden müssen und außer durch die leichtere Schmelzbarkeit und Gießbarkeit der Grundmaterialien auch dadurch eine erhebliche Wärmeenergieeinsparung erzielt werden kann, daß die Grundmaterialien mit hohem verbrenn- barem Mengenanteil, gegebenenfalls in Gegenwart der er- gänzenden Zusatzstoffe, unter Bildung einer Schmelze aus dem unbrennbaren Mengenanteil verbrannt werden, zu schaffen.

Das Obige wurde überraschenderweise durch die Erfindung erreicht.

Es wurde nämlich nun überraschenderweise festgestellt, daß die verschiedenen Kohlenarten, Ölschiefer, gemeindlichen Abfälle sowie zahlreichen industriellen und landwirtschaftlichen Abfallstoffe mit hohem verbrennbarem Mengenanteil sich zur Verarbeitung zu geschmolzenen Silikaten eignen. Es ergab sich, daß mit diesen Grundmaterialien überhaupt kein die Viskosität vermindernder Zusatzstoff oder nur eine geringere Menge von solchen als bei den bekannten Verfahren verwendet werden muß. Der Wärmeinhalt der, gegebenenfalls mit den Zusatzstoffen, verbrannten Grundmaterialien mit hohem verbrennbarem Mengenanteil reicht im wesentlichen aus, um den unbrennbaren Rückstand zu schmelzen, oder es ist hierzu nur eine vernachlässigbare ergänzende Wärmemengenzufuhr erforderlich.

Erfindungsgemäß handelt es sich um die Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt an 40 bis 67 Gew.-% SiO_2 , 3 bis 20 Gew.-% Al_2O_3 , 2 bis 18 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2 bis 9 Gew.-% Alkalioxyden und 8 bis 30 Gew.-% Erdalkalimetalloxyden als chemischen Hauptbestandteilen durch Verbrennen von 1 oder mehr einen hohen verbrennbarer Mengenanteil enthaltenden Grundmaterial(ien), nämlich gemeindlichen Abfällen (Gemeindemüll), industriellen Abfällen, Abwasserschlamm der Papierherstellung, Abwasserklärschlamm, Kanalschlamm, Kohle und/oder Ölschiefer, gegebenenfalls in Mischung mit landwirtschaftlichen Abfällen und/oder im Falle der Verwendung von industriellen Abfällen verschiedenen Grundmaterialien, industriellen Abfällen und/oder gegebenenfalls

zusammen mit 1 oder mehr der Zusatzstoffe Flugstaub der Glasherstellung, Rotschlamm der Tonerdeherstellung, Dolomit, Kalksteinstaub, silikathaltiger industrieller beziehungsweise gewerblicher Flugstaub, Quarzsand, Gips, Manganerz(e), Fluorit, Kryolith, Borocalcit, Wollastonit und Laugensalzkonzentrat(e) der Tonerdeherstellung, unter Schmelzen, Entgasen des unbrennabaren Rückstandes, gegebenenfalls mit Vermindern des Gehaltes der Schmelze an $FeO + Fe_2O_3$ durch carbothermische Reduktion und Entfernen des metallischen Eisens, und Verarbeiten der Schmelze sowie gegebenenfalls Kristallisieren derselben.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt an 40 bis 67 Gew.-% SiO_2 , 3 bis 20 Gew.-% Al_2O_3 , 2 bis 18 Gew.-% $FeO + Fe_2O_3$, 2 bis 9 Gew.-% Alkalioxyden und 8 bis 30 Gew.-% Erdalkalimetalloxyden als chemischen Hauptbestandteilen durch Entgasen von 1 oder mehr Grundmaterial(ien), gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen von 1 oder mehr der Zusatzstoffe Flugstaub der Glasherstellung, Rotschlamm der Tonerdeherstellung, Dolomit, Kalksteinstaub, silikathaltiger industrieller beziehungsweise gewerblicher Flugstaub, Quarzsand, Gips, Manganerz(e), Fluorit, Kryolith, Borocalcit, Wollastonit und Laugensalzkonzentrat(e) der Tonerdeherstellung unter Schmelzen bei erhöhten Temperaturen, erforderlichenfalls mit Vermindern des Gehaltes der Schmelze an $FeO + Fe_2O_3$ durch carbothermische Reduktion unter 18 Gew.-%, vorteilhaft unter 15 Gew.-%, und anschließendem Abtrennen des metallischen Eisens, sowie Verarbeiten der Schmelze in einer Schleuderrohrgießvorrichtung, Gießform, zerfasernden Zentrifuge oder anderen maschinellen Verarbeitungsvorrichtung, gegebenenfalls bei einer Temperatur von 500 bis 1 300°C während 0,5 bis 15 Stunden, zu geschmolzenen

massiven Silikatkörpern, geschmolzener Silikatwolle oder geschmolzenem Silikatschaum, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß als Grundmaterial(ien) gemeindliche Abfälle (Gemeindemüll), industrielle Abfälle, Abwasserschlamm der Papierherstellung, Abwasserklärungsschlamm, Kanalschlamm, Kohle und/oder Ölschiefer, gegebenenfalls in Mischung mit landwirtschaftlichen Abfällen und/oder im Falle der Verwendung von industriellen Abfällen verschiedenen Grundmaterialien, industriellen Abfällen, verwendet wird beziehungsweise werden, vor dem Entgasen ein Verbrennen des verbrennbarer Menganteiles in einem Kessel, vorteilhaft Schlackenschmelz-müllverbrennungskessel, insbesondere in einem mit Zyklonfeuerung, durchgeführt wird und das Entgasen der so erhaltenen unbrennbarer Schlackenschmelze bei 1 100 bis 1 500°C während 1 bis 4 Stunden vorgenommen wird, wobei die gegebenenfalls durchgeführte Zugabe des Zusatzstoffes beziehungsweise der Zusatzstoffe vor und/oder während der Bildung des unbrennbarer Rückstandes des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien und/oder in an sich bekannter Weise zum unbrennbarer Rückstand des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien zur Korrektur der Zusammensetzung vorgenommen wird, mit der weiteren Maßgabe, daß im Falle der alleinigen Verwendung von Kohle als Grundmaterial mindestens ein Anteil mindestens 1 Zusatzstoffes vor und/oder während der Bildung des unbrennbarer Rückstandes des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien zugegeben wird.

Der Ausdruck "Entgasen" ist in seinem weitesten Sinne als das Freisetzen der Gase von ihrem gebundenen Zustand, also auch den Fall ihres Verbleibens als Blasen in den silikathaltigen Materialien, beispielsweise bei der Herstellung von Kunststeinschäumen, umfassend zu verstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bringt den großen technischen Fortschritt mit sich, daß in ihm bei verhältnismäßig niedriger Temperatur schmelzbare und gießbare und einen

hohen verbrennbaren Mengenanteil aufweisende Grundmaterialien verwendet werden können und dadurch das Schmelzen und Gießen bei niedrigerer Temperatur durchgeführt werden können, was eine entsprechende Energieeinsparung bedeutet, wozu als weiterer besonders bedeutender Energieeinsparungsfaktor hinzukommt, daß der Wärmeinhalt der verwendeten Grundmaterialien ausreicht oder nahezu ausreicht, um den unbrennbaren Rückstand zu schmelzen, was auch eine erhöhte Wirtschaftlichkeit bedeutet. Hinzukommt noch der weitere Vorteil, daß, soweit überhaupt Zusatzstoffe erforderlich sind, solche mit hoher Wirksamkeit und leichter Zugänglichkeit nur in verhältnismäßig geringer Menge verwendet werden müssen.

Die gegebenenfalls erfolgende Zugabe des Zusatzstoffes beziehungsweise der Zusatzstoffe vor der Bildung des unbrennbaren Rückstandes des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien kann durch Vermahlen des Zusatzstoffes beziehungsweise der Zusatzstoffe mit dem Grundmaterial beziehungsweise den Grundmaterialien oder getrenntes Einbringen des Zusatzstoffes beziehungsweise der Zusatzstoffe und des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien in den Verbrennungsraum vor der Verbrennung oder Einblasen des Zusatzstoffes beziehungsweise der Zusatzstoffe und des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien in den Verbrennungsraum während der Verbrennung durchgeführt werden.

Besonders vorteilhaft kann das geschmolzene Silikatmaterial der gewünschten chemischen Zusammensetzung in der Weise hergestellt werden, daß der ergänzende Zusatzstoff beziehungsweise die ergänzenden Zusatzstoffe zum größeren Teil mit dem Grundmaterial beziehungsweise den Grundmaterialien am Anfang vermischt und zum geringeren Teil der Schmelze des nach dem Verbrennen verbliebenen unbrennbaren Rückstandes zugesetzt werden, soweit eine Korrektur der Zusammensetzung erforderlich ist.

Nach einer zweckmäßigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt an 40 bis 65 Gew.-% SiO_2 , 5 bis 20 Gew.-% Al_2O_3 , 2 bis 18 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2 bis 9 Gew.-% Alkalioxyden und 8 bis 27 Gew.-% Erdalkalimetalloxyden als chemischen Hauptbestandteilen bei Verwendung von gemeindlichen Abfällen als alleinigem Grundmaterial das Entgasen bei 1 200 bis 1 400°C durchgeführt und das beim Verarbeiten der Schmelze gegebenenfalls erfolgende Erhitzen auf 500 bis 1 200°C vorgenommen.

Nach einer anderen zweckmäßigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt an 45 bis 67 Gew.-% SiO_2 , 3 bis 20 Gew.-% Al_2O_3 , 3 bis 15 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2 bis 7 Gew.-% Alkalioxyden und 10 bis 30 Gew.-% Erdalkalioxiden als chemischen Hauptbestandteilen bei Verwendung von Kohle und/oder Ölschifer als Grundmaterial(ien) das Entgasen bei 1 300 bis 1 500°C durchgeführt und das beim Verarbeiten der Schmelze gegebenenfalls erfolgende Erhitzen auf 500 bis 1 300°C während 2 bis 12 Stunden vorgenommen.

Nach einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt von 40 bis 65 Gew.-% SiO_2 , 5 bis 15 Gew.-% Al_2O_3 , 2 bis 15 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2 bis 7 Gew.-% Alkalioxyden und 8 bis 25 Gew.-% Erdalkalioxiden als chemischen Hauptbestandteilen im Falle der Verwendung von gemeindlichen Abfällen, industriellen Abfällen, Abwasserschlamm der Papierherstellung, Abwasserklärschlamm und/oder Kanalschlamm in Mischung mit landwirtschaftlichen Abfällen und/oder industriellen Abfällen als Grundmaterialien das Entgasen bei 1 100 bis 1 400°C durchgeführt und das beim Verarbeiten der Schmelze gegebenenfalls erfolgte Erhitzen auf 500 bis 1 200°C während 1 bis 15 Stunden vorgenommen.

Vorzugsweise wird der Zusatzstoff beziehungsweise werden die Zusatzstoffe in Mengen bis insgesamt 15 Gew.-%, insbesondere bis insgesamt 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Grundmaterial beziehungsweise die eingesetzten Grundmaterialien, verwendet.

Es ist auch bevorzugt, während des Formens als Verarbeitens der unbrennbaren Schlackenschmelze oder danach ein Abkühlen, darauffolgend durch erneutes Erhitzen auf 500 bis 1 300°C ein Kristallisieren und schließlich ein Abkühlen auf die Umgebungstemperatur durchzuführen.

Vorzugsweise wird das Entgasen der unbrennbaren Schlackenschmelze unmittelbar nach ihrer Bildung ohne deren Abkühlen beziehungsweise Abkühlenlassen durchgeführt.

Nach einer speziellen anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor dem Entgasen der unbrennbaren Schlackenschmelze ein Abziehen und Abkühlen derselben und darauffolgend Schmelzen durch erneutes Erhitzen durchgeführt, das Formen als Verarbeiten bei 1 100 bis 1 400°C vorgenommen und danach ein Kristallisieren durchgeführt.

Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare industrielle beziehungsweise landwirtschaftliche Abfälle sind Sägemehl, Gummireifen, Pakuraschlamm, Masutschlamm beziehungsweise Rückstandsölschlamm und Hanfschäbe.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

- 10 -

Beispiel 1

Es wurden in einem Schlackenschmelzmüllverbrennungskessel eine Mischung aus 1 880 kg Gemeindemüll der folgenden Zusammensetzung

95,5 Gew.-% verbrennbarer Mengenanteil und

4,5 Gew.-% unbrennbarer Mengenanteil (verbleibt als Rückstand beziehungsweise Schlacke),

letzterer mit

50,5 Gew.-% SiO_2 ,

10,5 Gew.-% Al_2O_3 ,

17,4 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,

13,9 Gew.-% CaO ,

1,5 Gew.-% MgO ,

6 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ und

0,2 Gew.-% Sonstigem,

100 kg Rotschlamm der Tonerdeherstellung der folgenden Zusammensetzung

- 11 -

13,6 Gew.-% SiO_2 ,
16,5 Gew.-% Al_2O_3 ,
41,5 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
3,3 Gew.-% CaO ,
1,1 Gew.-% MgO ,
) 6,1 Gew.-% Na_2O ,
4 Gew.-% TiO_2 ,
0,4 Gew.-% MnO ,
0,24 Gew.-% V_2O_5 ,
0,05 Gew.-% F ,
0,19 Gew.-% P_2O_5 ,
0,4 Gew.-% SO_3 ,
0,08 Gew.-% Cr_2O_3 ,
0,94 Gew.-% MoO_3 und
11,6 Gew.-% Glühverlust + Sonstiges ,

100 kg Quarzsand, 5 kg Gips, 5 kg Manganerz der folgenden Zusammensetzung

- 12 -

- 12 -

10 Gew.-% SiO_2 ,
 7 Gew.-% Al_2O_3 ,
 15 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
 3,3 Gew.-% CaO und
 65 Gew.-% MnO_2 .

und 5 kg Calciumfluorid verbrannt und die geschmolzene unbrennbare Schlacke wurde in den unter dem Kessel angeordneten mit einer Heizung versehenen Entgasungsraum fließen gelassen. Da der Eiseoxydgehalt der Schmelze 19 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ betrug, wurden gleichzeitig 30 kg Koks zugesetzt und bei etwa 1350°C wurden 26 kg reduzierte Eisenschmelze durch Abziehen für die Weiterverarbeitung abgetrennt. Zu den restlichen 245 kg Schlacke wurde zur Erhöhung des Anteiles des Magnesioxydbestandteiles 10 kg Dolomit der folgenden Zusammensetzung

30,6 Gew.-% CaO ,
 20,3 Gew.-% MgO ,
 47 Gew.-% Glühverlust und
 2,1 Gew.-% Sonstiges

zugegeben. Die Temperatur von etwa 1350°C der Schlackenschmelze wurde 4 Stunden lang gehalten. Nach dem Homogenisieren und Entgasen war die Zusammensetzung der Schmelze wie folgt:

- 13 -

59	Gew.-%	SiO_2 ,
10	Gew.-%	Al_2O_3 ,
2,4	Gew.-%	$\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
8,5	Gew.-%	CaO ,
2	Gew.-%	MgO ,
4,4	Gew.-%	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$,
1,6	Gew.-%	MnO_2 ,
1,6	Gew.-%	TiO_2 ,
0,8	Gew.-%	F,
1	Gew.-%	SO_3 ,
0,1	Gew.-%	V_2O_5 ,
0,08	Gew.-%	P_2O_5 ,
0,016	Gew.-%	MoO_3 ,
0,03	Gew.-%	Cr_2O_3 ,
2	Gew.-%	C und
6,47	Gew.-%	Sonstiges .

- 14 -

Die entgaste Schmelze wurde in Treppenplattengießformen mit Abmessungen von 300 mm x 1 500 mm x 50 mm abgezogen und auf 500°C abkühlen gelassen und dann in einem Tunnelofen 1 Stunde auf 500 bis 700°C und 2 Stunden auf 700 bis 1 000°C gehalten, worauf nach 16 Stunden langem langsamem Abkühlen verschleißfeste Kunststeine mit intergranularem Gefüge erhalten wurden.

Die Schmelze konnte auch in eine Schleuderrohrgießvorrichtung abgezogen werden, wodurch verschleißfeste und säure- und laugenbeständige technische Rohre erhalten wurden. In Abweichung vom Obigen wurden die schleuder gegossenen Rohre nach ihrem Abkühlen auf eine Temperatur von 600 bis 1 000°C erhitzt, diese Temperatur 0,5 Stunde lang gehalten und danach erneut 12 Stunden lang abgekühlt, wodurch das gewünschte Kunststeinmaterial erhalten wurde.

Beispiel 2

Es wurden 10 000 kg Gemeindemüll der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung in einem Schlackenschmelzmüllverbrennungskessel verbrannt, worauf die verbliebenen 450 kg Schmelze in einen Entgasungsraum fließen gelassen und mit 50 kg Rotschlamm der Tonerdeherstellung der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung und mit 30 kg Halbkoks oder Petrolkoks versetzt und 4 Stunden lang bei 1 200°C behandelt wurden. Die überschüssigen 25 kg reduziertes Eisen wurden abgezogen. Danach war die Zusammensetzung der homogenisierten und entgasten Schmelze wie folgt:

- 15 -

59,6 Gew.-% SiO_2 ,
 3,6 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
 12,5 Gew.-% Al_2O_3 ,
 12,9 Gew.-% CaO ,
 1,8 Gew.-% MgO ,
 5,2 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$,
 0,5 Gew.-% TiO_2 ,
 0,03 Gew.-% V_2O_5 ,
 0,02 Gew.-% P_2O_5 ,
 0,01 Gew.-% Cr_2O_3 ,
 0,8 Gew.-% SO_3 ,
 3 Gew.-% C und
 0,05 Gew.-% MnO_2 .

Darauffolgend wurde die Schmelze in einer Maschine mit Walzenreihen zu 200 mm breiten und 8 mm dicken Platten geformt und 0,5 Stunde lang bei 800°C kristallisiert und danach während 12 Stunden abgekühlt. Schließlich wurden die Platten auf ein Längenmaß von 200 mm geschnitten, wodurch Endabmessungen von 200 mm x 200 mm x 8 mm erhalten wurden. Die so hergestellten mikrokristallinen Verkleidungsbeziehungsweise Wandplatten konnten ausgezeichnet für Außen- und Innenbauverkleidungen verwendet werden.

- 16 -

Beispiel 3.

Es wurden 1 400 kg Gemeindemüll der im Beispiel 1 angegebenen Zusammensetzung und 300 kg Braunkohlenpulver der folgenden Zusammensetzung

13 Gew.-% Asche ,

von dieser

42,3 Gew.-% SiO_2 ,

29 Gew.-% Al_2O_3 ,

9 Gew.-% $FeO + Fe_2O_3$,

9,5 Gew.-% CaO,

6 Gew.-% MgO und

4,2 Gew.-% Sonstiges ,

in einem Schlackenschmelzmüllverbrennungskessel verbrannt. Die erhaltenen 100 kg Schlackenschmelze wurden in einen Entgasungsraum fließen gelassen und 1 Stunde lang auf eine Temperatur von $1\ 400^{\circ}C$ erhitzt, worauf sie in einen Schäumraum mit einer Temperatur von $1\ 300^{\circ}C$ geleitet und dort während mindestens 10 Minuten in bekannter Weise zu einem Kunststeinschaum der folgenden Zusammensetzung

- 17 -

47,5 Gew.-% SiO_2 ,
17,7 Gew.-% Al_2O_3 ,
14,1 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
12,2 Gew.-% CaO ,
3,9 Gew.-% MgO ,
3,7 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ und
0,9 Gew.-% Sonstiges

verarbeitet wurden. Der erhaltene Kunststeinschaum konnte vorteilhaft in der Bautechnik und Wärmetechnik für Wärmeisolierungs- und Schallisoliierungszwecke verwendet werden.

Beispiel 4

Es wurden 2 000 kg Ölschiefer der folgenden Zusammensetzung

- 18 -

- 18 -

45 Gew.-% verbrennbarer Mengenanteil und

55 Gew.-% unbrennbarer Mengenanteil (verbleibt als Rückstand beziehungsweise Schlacke)

letzterer mit

54 Gew.-% SiO_2 ,

21 Gew.-% Al_2O_3 ,

7 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,

3 Gew.-% CaO ,

4,7 Gew.-% MgO ,

4,6 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ und

5,7 Gew.-% Sonstigem

und 200 kg Kalksteinpulver der folgenden Zusammensetzung

52,3 Gew.-% CaO ,

2,5 Gew.-% MgO und

45,7 Gew.-% Glühverlust

in einem Schlackenschmelzkessel mit Zyklonfeuerung verbrannt und die erhaltenen 500 kg entgaste Schlackenschmelze der folgenden Zusammensetzung

- 19 -

49 Gew.-% SiO_2 ,
19 Gew.-% Al_2O_3 ,
6,4 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
12 Gew.-% CaO ,
4,5 Gew.-% MgO ,
4,2 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ und
4,9 Gew.-% Sonstiges

wurden durch Zentrifugieren zu Kunststeinfasern verarbeitet.

Auch mit einem Ölschiefer mit einem geringeren verbrennabaren Mengenanteil konnten bei dessen Verbrennen zusammen mit Pakureschlamm gute Ergebnisse erzielt werden.

Beispiel 5

Es wurde eine Mischung aus 2 000 kg Ölschiefer der im Beispiel 4 angegebenen Zusammensetzung und 20 kg Kalksteinpulver der im Beispiel 4 angegebenen Zusammensetzung in einem Kessel mit Öl- beziehungsweise Gashilfsfeuerung verbrannt. Die als Rückstand verbliebene Schlacke wurde mit 30 kg Laugensalzkonzentrat der Tonerdeherstellung der folgenden Zusammensetzung

- 20 -

23,3 Gew.-% Na_2O ,

11,1 Gew.-% Al_2O_3 ,

3,8 Gew.-% V_2O_5 ,

27,8 Gew.-% P_2O_5 und

34 Gew.-% H_2O + CO_2 + Sonstiges
(F , SO_3 und As_2O_3)

unter Röhren auf 1300°C erhitzt und durch 2 Stunden langes Halten dieser Temperatur unter Homogenisieren entgast. Darauffolgend wurde die Schmelze mit einer Walzen aufweisenden maschinellen Flachglasfertigungsvorrichtung zu Platten mit Abmessungen von 500 mm x 500 mm x 10 mm (davon 2 mm Rippung) geformt, im amorphen glasartigen Zustand auf 500°C abgekühlt, dann mittels erneuter Wärmezufuhr durch 2 Stunden langes Halten der Temperatur auf 500 bis 1100°C kristallisiert und schließlich während 16 Stunden abgekühlt. Die Zusammensetzung des so hergestellten glaskeramischen Materials war wie folgt:

- 21 -

52,5 Gew.-% SiO_2 ,
20 Gew.-% Al_2O_3 ,
6,8 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$,
4,5 Gew.-% CaO ,
6,7 Gew.-% MoO ,
5,3 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$,
0,1 Gew.-% V_2O_5 ,
1 Gew.-% P_2O_5 und
3,1 Gew.-% Sonstiges .

Die mikrokristalline Struktur des Produktes ermöglichte es, aus ihm den höchsten Beanspruchungen ausgesetzte Bauverkleidungen beziehungsweise -abdeckungen, beispielsweise Böden von Unterführungen und Untergrundbahnstationen, zu fertigen.

Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Herstellung von geschmolzenen Silikatmaterialien mit einem Gehalt an 40 bis 67 Gew.-% SiO_2 , 3 bis 20 Gew.-% Al_2O_3 , 2 bis 18 Gew.-% $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, 2 bis 9 Gew.-% Alkalioxyden und 8 bis 30 Gew.-% Erdalkalimetalloxyden als chemischen Hauptbestandteilen durch Entgasen von 1 oder mehr Grundmaterial(ien), gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen von 1 oder mehr der Zusatzstoffe Flugstaub der Glasherstellung, Rotschlamm der Tonerdeherstellung, Dolomit, Kalksteinstaub, silikathaltiger industrieller beziehungsweise gewerblicher Flugstaub, Quarzsand, Gips, Manganerz(e), Fluorit, Kryolith, Borocalcit, Wollastonit und Laugensalzkonzentrat(e) der Tonerdeherstellung unter Schmelzen bei erhöhten Temperaturen, erforderlichenfalls mit Vermindern des Gehaltes der Schmelze an $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ durch carbothermische Reduktion unter 18 Gew.-% und anschließendem Abtrennen des metallischen Eisens, sowie Verarbeiten der Schmelze in einer Schleuderrohrgießvorrichtung, Gießform, zerfasernden Zentrifuge oder anderen maschinellen Verarbeitungsvorrichtung, gegebenenfalls bei einer Temperatur von 500 bis 1 300°C während 0,5 bis 15 Stunden, zu geschmolzenen massiven Silikatkörpern, geschmolzener Silikatwolle oder geschmolzenem Silikatschaum, dadurch gekennzeichnet, daß man als Grundmaterial(ien) gemeindliche Abfälle (Gemeindemüll), industrielle Abfälle, Abwasserschlamm der Papierherstellung, Abwasserklärschlamm, Kanalschlamm, Kohle und/oder Öl-

schiefer, gegebenenfalls in Mischung mit landwirtschaftlichen Abfällen und/oder im Falle der Verwendung von von industriellen Abfällen verschiedenen Grundmaterialien, industriellen Abfällen, verwendet, vor dem Entgasen ein Verbrennen des verbrennbaren Mengenanteiles in einem Kessel durchführt und das Entgasen der so erhaltenen unbrennbaren Schlackenschmelze bei 1 100 bis 1 500°C während 1 bis 4 Stunden vornimmt, wobei man die gegebenenfalls durchgeführte Zugabe des Zusatzstoffes beziehungsweise der Zusatzstoffe vor und/oder während der Bildung des unbrennbaren Rückstandes des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien und/oder in an sich bekannter Weise zum unbrennbaren Rückstand des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien zur Korrektur der Zusammensetzung vornimmt, mit der weiteren Maßgabe, daß man im Falle der alleinigen Verwendung von Kohle als Grundmaterial mindestens einen Anteil mindestens 1 Zusatzstoffes vor und/oder während der Bildung des unbrennbaren Rückstandes des Grundmaterials beziehungsweise der Grundmaterialien zugibt.

- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von gemeindlichen Abfällen als alleinigem Grundmaterial das Entgasen bei 1 200 bis 1 400°C durchführt und das beim Verarbeiten der Schmelze gegebenenfalls erfolgende Erhitzen auf 500 bis 1 200°C vornimmt.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Verwendung von Kohle und/oder Ölschiefer

als Grundmaterial(ien) das Entgasen bei 1 300 bis 1 500°C durchführt und das beim Verarbeiten der Schmelze gegebenenfalls erfolgende Erhitzen auf 500 bis 1 300°C während 2 bis 12 Stunden vornimmt.

- 4.) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Falle der Verwendung von gemeindlichen Abfällen, industriellen Abfällen, Abwasserschlamm der Papierherstellung, Abwasserklärslamm und/oder Kanalschlamm in Mischung mit landwirtschaftlichen Abfällen und/oder industriellen Abfällen als Grundmaterialien das Entgasen bei 1 100 bis 1 400°C durchführt und das beim Verarbeiten der Schmelze gegebenenfalls erfolgende Erhitzen auf 500 bis 1 200°C während 1 bis 15 Stunden vornimmt.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zusatzstoff beziehungsweise die Zusatzstoffe in Mengen bis insgesamt 15 Gew.-%, insbesondere bis insgesamt 10 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Grundmaterial beziehungsweise die eingesetzten Grundmaterialien, verwendet.
- 6.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man während des Formens als Verarbeitens der unbrennbaren Schlackenschmelze oder danach ein Abkühlen, darauffolgend durch erneutes Erhitzen auf 500 bis 1 300°C ein Kristallisieren und schließlich ein Abkühlen auf die Umgebungstemperatur durchführt.

- 7.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Entgasen der unbrennbaren Schlackenschmelze unmittelbar nach ihrer Bildung durchführt.
- 8.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man vor dem Entgasen der unbrennbaren Schlackenschmelze ein Abziehen und Abkühlen derselben und darauffolgend Schmelzen durch erneutes Erhitzen durchführt, das Formen als Verarbeiten bei 1 100 bis 1 400°C vornimmt und danach ein Kristallisieren durchführt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0033133

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 0440.7

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - B2 - 2 016 766 (TATABANYAI SZEN- BANYAK) * Ansprüche *	1-4, 7, 8	C 04 B 23/02 C 04 B 35/16
D	& HU - B - 162 340 --		
A	AT - B - 317 071 (ET THERMOCRETE BAU- PATENTE-VERWERTUNGSGESELLSCHAFT) * Seite 2, erster Absatz *	1	
A	DE - C - 404 678 (SCHMELZ- UND HÜTTEN- WERK OBERSCHÖNEWEIDE J. NEUMANN) ----		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.) C 04 B 7/00 C 04 B 23/00 C 04 B 31/00 C 04 B 35/00 F 23 G 5/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin	Abschlußdatum der Recherche 10-03-1981	Prüfer HÖRNER	